パーソナルコンピューターによる昇温脱離 スペクトルの高速処理システム

上田 一之*・木下 敬之*

(昭和58年7月1日 受理)

Data Processing System for the Measurement
of Thermal Desorption Spectrum using
a Personal Computer

Kazuyuki UEDA and Keiji KINOSHITA

(Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka)

(Received July 1, 1983)

A data processing system for the thermal desorption spectrum has been described. This system is constructed of a personal computer with an interface of intelligent type combining with a conventional quadrupole mass analyzer. One spectrum of mass number ranging from 1 to 50 can be obtained in a second with a rapid scanning technique. Besides, measurements of 120 times can be repeated at every other second in a single run. Thermal desorption spectra were demonstrated for two kinds of stainless steel sheets. Hardware and software of the system are also described.

1. はじめに

固体表面へのガス吸着の研究手段として、簡便さの故もあって昇温脱離法が多く用いられてきた。試料を昇温加熱することにより真空中に脱離してくるガスの種類を加熱温度に対して調べると、吸着量、吸着エネルギーおよび吸着状態を知ることができる¹⁾。

昇温脱離実験における全圧測定の方法は単一のガスが清浄表面に吸着した場合には、昇温速度に対する圧力変化から吸着に関する知見を得ることができるが、放出されたガスが必ずしも、導入したガスと同一であるという保証はない。そこで、質量分析計を用いる実験に発展したが、質量数のスペクトルいわゆる、マススペクトルを記録するとき、X-Yレコーダーを用いる。ところが、これらのペン速度によって分析計の走査速度は著しく制限されてしまう。このため、測定結果は系の排気速度、昇温速度、放出ガスの壁面への再吸着などの影響をうけて

多くの問題を生じる。さらに連続測定後のデータ処理も膨大なものになる。

コンピューターの普及にともない、そのガス分析への応用も二、三見受けられるが^{2,3)} 定常状態かゆっくりした変化現象への応用であった。われわれは、インテリジェントなインターフェイスを利用して、高速かつ連続測定可能な測定システムを製作した。このシステムは、連続測定後のスペクトルのピーク値を温度に対してプロットするなど、データ処理も含んでいる。これらの処理システムの概要とその応用例について報告する。

2. 実験装置

2.1 真空チェンバー

実験に用いた排気システムは、ステンレス鋼製の約100 lの内容積をもつチェンバーを400 l/sのノーブルイオンポンプで排気する。予備排気に110 l/sのターボ分子ポンプとロータリポンプを用いて、約200℃、8時間程度のベーキングで 1.3×10^{-8} Paに達する。使用した質

* 大阪大学工学部 応用物理学教室(吹田市山田丘2-1)

Table 1 Composition of specimens (wt%)

		C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cr	Cu	N
SUS304	BA	0.06	0.46	0.81	0.027	0.007	—	8.67	18.04	—	0.033
SUS304	2B	0.08	0.56	0.83	0.027	0.006	0.13	8.64	18.03	0.15	0.031

Fig. 1 A block diagram of a data processing system for the measurement of thermal desorption spectrum. An interface off intelligent type is contained within a broken line.

量分析計は四重極型質量分析計 (ANELVA AGA 100) である。試料として用いたステンレス鋼は先に共通試料として配布されたもので⁴⁾、その成分表の一部を **Table 1** に示す。試料の大きさは、 $80 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ に切り出し、昇温時の温度ムラを少なくするためにコの字型に曲げて通電加熱した。中央部にアルメルクロメル熱電対をスポット溶接して測温した。試料から質量分析計までの距離は約60 cm であった。

2.2 計測システム

質量分析計と測定系のブロックダイアグラムを **Fig. 1** に示す。質量数を表わすX軸の掃引には、制御電源内部で発生した鋸歯状波を用いているので、この出力を利用して A-D 変換器 (A/D-1) に取り込んでデジタル化する。X軸の値に対応して得られるピーク値はY軸に電流計の出力として得られる。この電圧変換値を A/D-2 に取り込んでデジタル化する。これらをコントロールするのにインターフェイスに8085のCPUを備えており、ROMに書き込まれたプログラムによってデータの集収を行い、RAM (2Kバイト) によって一時格納する。ホストコンピュータ (PC-8001) へのデータ転送は、RS-232C通信回線を用いて4800ボーの高速で行っている。ホストコンピュータのRAMに格納されたデータはフロッピーディスク (PC-8031) に書き込み、データ処

理システムによってX-Yプロッターやプリンターに出力される。

2.3 分析計の特性とソフトウェア

本実験に用いた質量分析計はイオン電流をファラディカップで検出するタイプである。通常の二次電子増倍管やチャンネルトロンを使用したものと異なり、各種のガス導入などによる感度変化は少ないが、微少電流を測定するため電流計初段に高感度の増幅器を使用している。このため高感度レンジになると入力段の時定数の点で高速走査に適さなくなり、ピークシフトやスペクトルのなまりを生ずる。この分析計は 10^{-10} A 以下の感度のレンジでは電流電圧変換の帰還抵抗に 10^{10} オーム を使用しているので、浮遊容量を 1 pF 程度と考えても、 100 Hz 程度の応答速度となる。本システムでは、走査時間1秒のレンジを使用し、その間に变化する掃引電圧を100分割して質量数に対応させているので時定数の影響がでてくる。この解決法として、ピークシフトに対して質量数がよく対応するように掃引電圧を較正する。スペクトルのなまりに対しては、**Fig. 2** に示すように、一つの質量に対して隣り同志のピークが重ならない範囲において、約30回のサンプリングを行っている。これらの値のなかから最高値を取り出してRAMに読み込んでいる。たとえば、 $m/e = 2$ に対してはX軸のA/D-1の値が4096段

Fig. 2 Explanation of a sampling range for a mass spectrum in order to avoid overlapping adjacent peaks.

階のうち、59から86の間にあるときのみ、Y軸の値を読み込むようなソフトウェアになっている。ホストコンピュータのプログラムのフローチャートをFig. 3に示す。まず、測定回数(N)を入力し($m/e=1\sim 50$ の範囲なら120回まで繰り返し可能)、インターフェイスに“S”コマンドを送ると各質量数に対するピーク値を読み込み、一度走査が完了すればホストにデータを転送する。ホストはデータを受け取り、また“S”コマンドをインターフェイスに送り同様にN回まで測定を行う。測定の終了と共にデータをフロッピーディスクに格納し、プリンターならびにX-Yプロッターに出力する。ホストコンピュータのプログラムは、RS-232Cの“S”コマンドおよびデータ転送の部分機械語で作成し他の部分はBASICで構成している。ここでは、質量数50までの測定例をのべているが、コントロールパネルの切り換えにより質量数90までの測定を行うことができる。

3. 実験結果

脱離スペクトルの測定は 3×10^{-8} Pa以下に排気した後イオンポンプを切ってターボ分子ポンプを排気状態にしておく。このときの真空度は 10^{-6} ないし 10^{-5} Paである。試料加熱によって真空度は1桁ないし1桁半悪化する。加熱には交流電源を用いて、コの字形試料の両端から通電加熱する。熱電対により温度をモニターしながら一定速度で昇温する。このとき質量分析計はすでに測定状態にあり、約 650°C に達する2秒間隔でマススペクトルを測定する。

Fig. 4にSUS304 2B試料の昇温時における最高圧力時のマススペクトルを示す。ここでは m/e が2, 16,

Fig. 3 Flow chart of a host computer (PC-8001) for measurements.

18, 28などが観測されている。このような質量数が昇温中にどのように変化したかを知るには、熱電対で読み込んだ温度を横軸にとって、各温度に対するピーク値を、各

々の質量数ごとにプロットすればよい。その例を重ねたものあるマススペクトルは省いて、Fig. 5. a), b) に示す。これによって放出ガスの全体的なようすがよく判る。

Fig. 5 a) は SUS304 2B を約 18°C/s の昇温速度で加熱したものである。質量数14, 15は18とほぼ同じ値で変化していない。28 は約 3×10^{-10} A で飽和している。Fig. 5b)は約6°C/s で SUS304 BA を加熱したもので、質量数2 は早くから振切って1桁以上大きい値を示した。2B 試料に比べて、H₂ の放出が極めて大きいこと、昇温速度が異なることも原因となっているが、28, 44などがピークに達する温度が低くなっている。

Fig. 6 には SUS304 BA について、昇温速度を変化させて加熱し、脱離スペクトルで各々の質量数がピークに達する温度がどのように変化するか調べて、昇温速度についてプロットしたものである。試料の形状の問題もあって昇温速度の違いによりガスの放出温度あるいはピークに達する温度が異ってくる。

4. 考 察

4.1 計測システムについて

このシステムは2秒間隔で120回まで繰り返し測定ができる。本報には示さなかったが結果は直ちにラインプリンターに曲線状に打ち出して全体的な様子を見ることができる。しかも、インターフェイスに CPU を備えているので、質量分析計の近傍にインターフェイスを設置でき、パーソナルコンピューターとの信号のやりとりはデジタル信号で行うことができる。このため、コンピューターを実験装置から離れた場所で操作できるので実験装置周辺のスペースの点で都合がよいこと、誘導雑音や外部雑音の影響をうけにくいこと、また、RS-232 C ポートをもつパーソナルコンピューターならこのシステムを使えるので汎用性があることなどが長所としてあげられる。一方、ソフトウェアが複雑になることや、データの転送に時間がかかるなどの欠点があるので、これらを補うために製作にあたっては、インターフェイス部の PROM は CP/M を使ってプログラミングし、データ転送は4800ボーの高速で行うなどしている。

X軸に対応する掃引電圧を4096 (12 bit) で分割しているので、質量分析計の特性によっては、直線性および隣り同士のピークの重なりや、ゴーストピークなどの影響をうける。特にある特定のピークが非常に大きく飽和するような場合、Fig. 2 に示すように mass-2のその部分が mass-3のピーク値より大きくなることもある。これは高感度レンジで見られることであるが、このような場合にもピーク値のみをデータとして読み込むようにソフトウェアで調整している。しかしながら、ガス導入時

Fig. 4 A mass spectrum from stainless steel sheet (2B) obtained at 525°C.

のように特殊な場合に、大きなピークは振り切ったままで感度を上げて小さいピークの挙動を観察したいことがある。その際、不適正なレンジを選ぶと、ソフトウェアの限度を越えて誤ったデータを読み込んでしまう。Fig. 4 はそのような一例で、mass-2が飽和に達して mass-3 に影響を及ぼして不合理なピーク値を与えていると思われる。したがって、本システムの使用にあたっては分析計の特性を把握した上で適切な測定レンジを選び、ソフトウェアも含めて予め慎重な校正をしておくべきである。

4.2 測定結果について

昇温中に放出された各種ガスの量を温度に対してプロットする前に、圧力がもっとも高くなったときのマススペクトルを調べるようにしている。そのときのデータと呼び出してラインプリンターに打ち出したものが Fig. 4 である。この中から特に興味のある質量数のものだけ温度に対してプロットすれば、昇温中に脱離するガスの変化がよく判る。同じ試料でも、加熱前の圧力や残留ガス成分によって脱離スペクトルに差を生じる場合がある。また、昇温速度の違いによる脱離温度の違いは、Fig. 6 に示したとおりである。これは通電加熱による昇温は、特にステンレス鋼の場合、電極接合部の条件などによって温度ムラを生じるのも一因と考えられる。したがって、

Fig. 5 Thermal desorption spectra from stainless steel sheets.

- a) SUS304 2B: heating rate was 18°C/s
b) SUS304 BA: heating rate was 6°C/s

Fig. 6 Temperature at the maximum of pressure curve against heating rate.

本実験例の場合、温度は大体の目安として考えるべきである。このことから、フィラメント形式の昇温脱離法では温度の精度について検討する必要がある。Fig. 5 a)の脱離スペクトルにおいて、400°C以上で16のピークが大きくなるのは試料表面の鉄およびクロムの酸化物が $\sim 10^{-7}$ Paの蒸気圧をもっていることから⁵⁾、これらの酸

化物の分解によるものと思われる。水素は試料内部に吸蔵されたものが大量に放出されるので、大いの場合、スケールオーバーしてしまう。同じ試料をひきつづいて加熱すると水素以外のガスは殆んど観測されない。

謝辞

著者の一人(木下)は大阪大学工学部、南研究室の千賀康弘先生に、インターフェイスに関して指導をうけたので感謝の意を表したい。

〔文 献〕

- 1) e.g. P. A. Redhead: Vacuum **12** (1962) 203.
- 2) 東野美樹, 吉田英夫: GC MASS分析装置“AD DA コンバーターアプリケーションマニュアル”(エレクトロニクスダイジェスト社, 1977) p. 70.
- 3) 増田隆広, 椋木健, 大西俊一郎: インターフェイス **No. 52** (1981) 223.
- 4) 昭和54年度 文部省科学研究費 総合研究班「超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究: 代表富永五郎教授」により提供.
- 5) 村上義夫: 真空 **15** (1972) 118.